

530,065

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. September 2004 (16.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/078152 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/000816**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2004 (30.01.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
103 09 522.5 5. März 2003 (05.03.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**;  
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile**  
[CH/CH]; 1, impasse des Primevères, CH-1723 Marly  
(CH). **KIENER, Caroline** [CH/CH]; 3, route du Confin,  
CH-1723 Marly (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH];  
Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

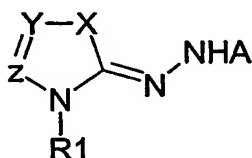
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MEANS AND METHOD FOR THE SIMULTANEOUS BLEACHING AND DYEING OF KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUM GLEICHZEITIGEN AUFHELLEN UND FÄRBen VON KERATINFASERN



(57) Abstract: The invention relates to a means for the simultaneous bleaching and dyeing of keratin fibres based on a combination of coupling and developing agents which has a basic pH, at least one heterocyclic hydrazone derivative of formula (I) or the physiologically acceptable salts thereof, at least one conventional coupling agent and at least one combination of persulphate salts and hydrogen peroxide or the addition compounds thereof as oxidising agent, a multi-component kit and a method for dyeing keratin fibres.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Kupplersubstanz-Entwicklersubstanz-Kombination, welches einen basischen pH-Wert aufweist und mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz als Entwickler, mindestens eine übliche Kupplersubstanz sowie mindestens eine Kombination aus Persulfatsalzen und Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen als Oxidationsmittel enthält; ein Mehr-Komponenten-Kit und ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

WO 2004/078152 A1

## Beschreibung

### Mittel und Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern

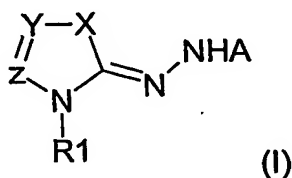
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat als Entwicklersubstanz, und mindestens ein Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen enthält, und einen basischen pH aufweist sowie ein Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern unter Verwendung des vorgenannten Mittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen.

Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt. Mit den üblichen Oxidationsfärbemitteln ist in der Regel eine Aufhellung von ein bis zwei Tonstufen möglich. Ebenfalls ist es möglich, zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern eine Kombination aus oxidationsstabilen direktziehenden Farbstoffen und Oxidationsmitteln zu verwenden. Derartige Mittel werden zum Beispiel in der WO 97/20545 oder in der WO 02/074270 beschrieben. Im Vergleich zu mit Oxidationsfärbemitteln erzielten Färbungen besitzen mit Direktziehern erhaltene Färbungen in der Regel jedoch eine geringere Haltbarkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Färbemittel für Keratinfasern zur Verfügung zu stellen, das bei basischen pH-Werten beständige Färbungen ergibt, eine Aufhellung bis zu vier Tonstufen ermöglicht und sowohl die Nuancierung von Modetönen als auch Naturtönen erlaubt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern (A) auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches einen basischen pH-Wert aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

**X** gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sub>2</sub> ist,

**Y** gleich C-R<sub>3</sub> oder Stickstoff ist und

**Z** gleich C-R<sub>4</sub> oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

**A** Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

**R<sub>1</sub>** und **R<sub>2</sub>** gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine C(O)-Phenylgruppe, eine C(O)NH-Alkylgruppe, eine C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

**R<sub>3</sub>** und **R<sub>4</sub>** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;

und wenn Y und Z gleich C-R3 und C-R4 sind, R3 und R4 gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannte Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz, und

(c) als Oxidationsmittel eine Kombination aus mindestens einem Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthält.

Bevorzugt sind Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen gilt:

- (i) X ist gleich Schwefel, Y ist gleich C-R3, Z ist gleich C-R4 und A stellt ein Wasserstoffatom dar, oder
- (ii) X ist gleich N-R2, Y ist gleich Stickstoff und A stellt ein Wasserstoffatom;

wobei Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze mit X gleich Schwefel, Y gleich C-R3, Z gleich C-R4 und A gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen genannt werden:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenylyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,



3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,  
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon  
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,

5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Diaminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-phenyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Anilino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-2-(methylthio)- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonyl  
fluorid,  
4-Methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Hydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Methoxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Amino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
3-Carboxy-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,  
1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und  
4-Methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden  
Thiazolon-hydrazon-Derivate besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-  
hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon  
4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazino-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-  
sulfonsäure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,

3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure October 1978, Seite 42 – 44, No. 17434, oder in Analogie zu den in der WO 02/074268 bzw. DE 1 049 381 B beschriebenen Verfahren, sowie dem in Journal of Chemical Research, Synopses (1998), Seite 12-13, beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Kupplersubstanzen kommen insbesondere die folgenden Kuppler-substanzen oder deren Salze in Betracht:

N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin,

1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan,  
1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol,  
5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Als Persulfatsalze kommen zum Beispiel Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat oder deren Mischungen in Betracht.



Die Persulfatsalze sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Das Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 4 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das Gewichtsverhältnis zwischen Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) beträgt hierbei vorzugsweise etwa 1:1 bis 1:20, insbesondere 1:2 bis 1:10.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den Kupplersubstanzen gegebenenfalls zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten, sofern diese gegenüber den verwendeten Oxidationsmitteln ausreichend stabil sind.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den

Verbindungen der Formel (I) gegebenenfalls weitere übliche Entwicklersubstanzen enthalten, sofern diese gegenüber den verwendeten Oxidationsmitteln ausreichend stabil sind

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen und die zusätzlichen Entwicklersubstanzen sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Kupplersubstanzen werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Persulfatsalz und dem Wasserstoffperoxid versetzt. Der pH-Wert wird ggfs. anschließend mit einem Alkalisierungsmittel auf den gewünschten alkalischen pH-Wert eingestellt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen und das Persulfatsalz sowie ggfs. weitere Zusatzstoffe (beispielsweise direktziehende Farbstoffe und/oder zusätzliche Entwicklersubstanzen) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzupacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Kupplersubstanzen und des Persulfatsalzes sowie der übrigen festen Zusatzstoffe mit der Wasserstoffperoxid-Zubereitung und ggf. einer die übrigen Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines

Mehrkomponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, und einer das Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden 3. Komponente (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel), vor.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, und einer das Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden 3. Komponente (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel).

Selbstverständlich können auch die vorgenannten Mittel der Komponenten (A1), (A2) und (A3) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Ebenfalls ist ein Mehrkomponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen, die Persulfatsalze und gegebenenfalls das Alkalisierungsmittel sowie weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente eine Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltende wässrige kosmetische Zubereitung ist.

Als Wasserstoffperoxid kommt eine wässrige Zubereitung (zum Beispiel Lösung oder Emulsion) in Betracht, welche 1 bis 12 Gewichtsprozent, vorzugsweise 6 bis 9 Gewichtsprozent, an Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat enthält.

Das Gewichtsverhältnis zwischen Farbträgermasse und Wasserstoffperoxidzubereitung beträgt hierbei vorzugsweise etwa 1:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (A1) bzw. Komponente (A2)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sind.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1), (A2) und (A3) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der Kupplersubstanz und des Oxidationsmittels mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes,

Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäure-alkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche wecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Färbemittel stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die pH-Werte der Farbträgermasse des Oxidationsmittels sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Das gebrauchsfertige Mittel (A) weist einen basischen pH-Wert von größer 7, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11, auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)-amino-methan, Monoethanolamin und Triethanolamin, oder Mischungen von organischen Aminen und Ammoniak sowie anorganische Basen wie Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Alkalicarbonate oder Erdalkalicarbonate, oder alkanisches Natriumsilikat Verwendung finden können.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der einzelnen Komponenten (beispielsweise (A1), (A2) und (A3)), ggfs. unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel, hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird die Keratinfaser getrocknet.

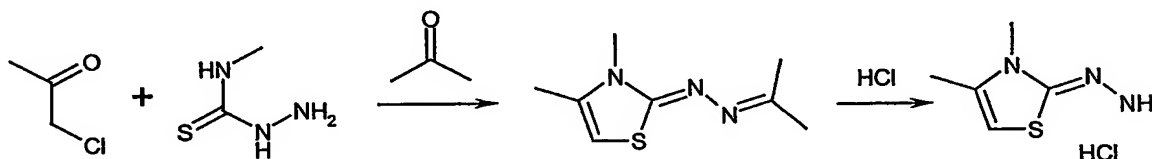
Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmässige und dauerhafte Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen

Haaren, die das komplette Farbspektrum abdecken und sich insbesondere durch ihre besondere Farbintensität und Leuchtkraft, auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiel 1a: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**



#### **Stufe A: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon**

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

**Schmelzpunkt:** 139 – 139,6 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):**  $\delta$  = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,67 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,27 (d, J=0,9Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4));  $\delta$  = 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):**  $\delta$  = 169,16;  $\delta$  = 164,14;  $\delta$  = 139,02 (C(4));  $\delta$  = 103,36 (C(5));  $\delta$  = 34,47 (CH<sub>3</sub>N);  $\delta$  = 24,60;  $\delta$  = 19,91;  $\delta$  = 13,53 (CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 184 ( $M^+ + 1$ )

**Stufe B: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)-hydrazon aus Stufe A werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt wird sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosa Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300 MHz):  $\delta = 6,58$  (q,  $J=0,9$  Hz, 1H, H-C(5));  $\delta = 3,41$  (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 2,18$  (d,  $J=0,9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 144 ( $M^+ + 1$ ).

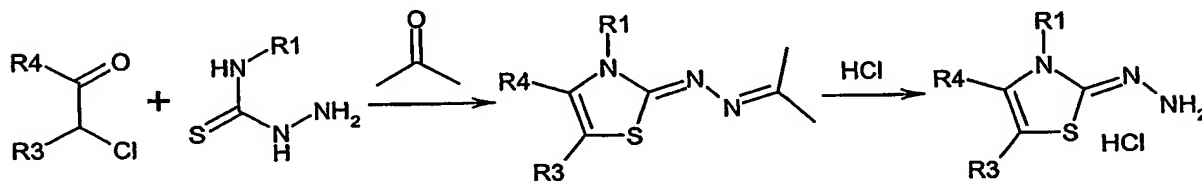
$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 300 MHz):  $\delta = 172,30$  (C(2));  $\delta = 138,79$  (C(4));  $\delta = 101,43$  (C(5));  $\delta = 32,92$  (CH<sub>3</sub>N);  $\delta = 13,40$  (CH<sub>3</sub>-C(4)).

CHN-Analyse:

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):

	% C	% H	% N	% S	% Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,30	21,00	15,40	16,80

**Beispiele 1b-1g: Synthese von 2(3H)-Thiazolon-hydrazonen der Formel (I) (allgemeine Synthese Vorschrift)**





**Stufe A:** 4 mmol substituiertes Thiosemicarbazid werden in 20 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 4,4 mmol  $\alpha$ -Chlor-keton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene 2(3H)-Thiazolon-1-(methylethyliden)-hydrazon Derivat wird aus Aceton umkristallisiert.

**Stufe B:** 2 mmol des 2(3H)-Thiazolon-1-(methylethyliden)-hydrazon Derivates aus Stufe A werden in 10 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt wird sodann aus Ethanol oder Butanol umkristallisiert.

**1b.) 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und Phenacylchlorid

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,49\text{-}7,42$  (m, 5H, phenyl);  $\delta = 6,84$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 3,31$  (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ).

ESI-MS: 205  $[\text{M}]^+$  (100)

**1c.) 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 6,55$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 3,60$  (s, 3H N- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 1,31$  (s, 9H, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>).

ESI-MS: 185  $[\text{M}]^+$  (100)

**1d.) 4-Methyl-3-(2-propenyl)- 2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und Chloraceton

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 6,58$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 5,94\text{-}5,81$  (m, 1H, Allyl);  $\delta = 5,22$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=10,5$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,94$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=17,1$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,57$  (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ );  $\delta = 2,16$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ).

ESI-MS: 169 [M]<sup>+</sup> (100)

**1e.) 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und Phenacylchlorid

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO/D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  = 7,50-7,42 (m, 5H, phenyl);  $\delta$  = 6,81 (s, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 5,77-5,63 (m, 1H, Allyl);  $\delta$  = 5,15 (dd, 1H, J=0,9 Hz, J=10,5 Hz, Allyl);  $\delta$  = 4,80 (dd, 1H, J=0,9 Hz, J=17,1 Hz, Allyl);  $\delta$  = 4,40 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>);  $\delta$  = 1,27 (s, 9H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

ESI-MS: 231 [M]<sup>+</sup> (100)

**1f.) 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO/D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  = 6,55 (s, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 5,90-5,77 (m, 1H, Allyl);  $\delta$  = 5,21 (d, 1H, J=9,0 Hz, Allyl);  $\delta$  = 4,81-4,75 (m, 3H, Allyl);  $\delta$  = 1,31 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

ESI-MS: 211 [M]<sup>+</sup> (100)

**1g.) 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und 3-Chlor-2-butanon

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO/D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  = 3,55 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

ESI-MS: 157 [M]<sup>+</sup> (100)

**Beispiele 2 – 9:      Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
0,50 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid-

Hydrat  
ad 100,0 g Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g Kuppler gemäß Tabelle 1  
0,67 g Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden 3,3 g der Komponente (A1) mit Komponente (A2) versetzt und dann mit 6,6 g einer 9%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung auf 9,5 eingestellt. Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Naturhaarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kuppler sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Amin bzw. Phenol (Menge in g)</b>	<b>Farbton nach der Färbung</b>
<b>2</b>	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	rubinrot
<b>3</b>	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol-sulfat (0,66 g)	mahagoni
<b>4</b>	2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol –sulfat (0,74 g)	mahagoni

5	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	dunkel-violett
6	3-Aminophenol (0,27 g)	kupferrot
7	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	goldgelb
8	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	gelborange
9	1-Naphthol (0,36 g)	orangerot

**Beispiele 10-17:    Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Kuppler gemäß Tabelle 2
0,67 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden 3,3 g der Komponente (A1) mit Komponente (A2) versetzt und dann mit 6,6 g einer 9%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit einer 25%igen wässrigen Ammoniak auf 10 eingestellt. Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Naturhaarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel

gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kuppler sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Tabelle 2:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendetes Amin bzw. Phenol (Menge in g)</b>	<b>Farbton nach der Färbung</b>
10.	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	bordeauxrot
11.	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol-sulfat (0,67 g)	dunkel bordeauxrot
12.	2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol-sulfat (0,75 g)	dunkel bordeauxrot
13.	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	blau
14.	3-Aminophenol (0,27 g)	himbeerrot
15.	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	kupferrot
16.	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	kupferfarben
17.	1-Naphthol (0,36 g)	rosa

**Beispiele 18-23:    Färbemittel mit 2(3H)-Thiazolon-hydrazon der Formel (I)**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Kuppler gemäß Tabelle 2
0,67 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden 3,3 g der Komponente (A1) mit Komponente (A2) versetzt und dann mit 6,6 g einer 9%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit einer 25%igen wässrigen Ammoniak auf 10 eingestellt. Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Naturhaarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

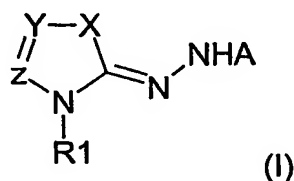
Die Einsatzmenge der Kuppler sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

<b>Bsp. Nr</b>	<b>Derivat der Formel (I) gemäss Beispiel Nr (Menge in g)</b>	<b>Verwendete Kupplersubstanz (Menge in g)</b>	<b>Farbton</b>
<b>18</b>	Beispiel 1b (0,60 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	himbeerrot
<b>19</b>	Beispiel 1c (0,55 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	himbeerrot
<b>20</b>	Beispiel 1g (0,48 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	bordeauxrot
<b>21</b>	Beispiel 1b (0,60 g)	5-Amino-2-methyl- phenol (0,31 g)	kupferrot
<b>22</b>	Beispiel 1c (0,55 g)	5-Amino-2-methyl- phenol (0,31 g)	kupferrot
<b>23</b>	Beispiel 1g (0,48 g)	5-Amino-2-methyl- phenol (0,31 g)	kupferrot

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

## Patentansprüche

1. Gebrauchsfertiges Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern (A) auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches einen basischen pH-Wert aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

**X** gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

**Y** gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

**Z** gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

**A** Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

**R1** und **R2** gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, einer C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine C(O)-Phenylgruppe, eine C(O)NH-Alkylgruppe, eine C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;



**R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe darstellen;

und wenn **Y** und **Z** gleich C-R3 und C-R4 sind, **R3** und **R4** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannte Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz, und

(c) als Oxidationsmittel als Oxidationsmittel eine Kombination aus mindestens einem Persulfatsalz und Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **X** gleich Schwefel ist, **Y** gleich C-R3 ist, **Z** gleich C-R4 ist und **A** ein Wasserstoffatom darstellt, oder (ii) **X** gleich N-R2 ist, **Y** gleich Stickstoff ist und **A** ein Wasserstoffatom darstellt.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-

methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-

2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-thiazolcarbonsäurethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,

2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-  
2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-  
hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-  
benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-  
benzothiazolon-hydrazon, 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-  
hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-  
carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-  
propan-sulfonsäure, 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-  
propan-sulfonsäure, 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-  
hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-3(2H)-  
benzothiazol-carboxaldehyd, 3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-  
hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-  
imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Diaminoethyl-4-  
imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-  
hydrazon, 1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-4-  
phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-  
2-on-hydrazon, 4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,  
1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon, 1,3-Dimethyl-  
2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,  
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Diaminoethyl-2-

benzimidazolinon-hydrazon, 1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon, 1,4-Dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Diaminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,3,4-Trimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-methoxy- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 4-Carboxy-1,4-dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 4-Amino-1,4-dimethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Hydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-2-phenyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Anilino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 2-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-2-(methylthio)- $\Delta$ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonylfluorid, 4-Methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Hydroxyethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Aminoethyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Methoxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Amino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Dimethylamino-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon, 3-Carboxy-4-methyl- $\Delta$ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dihydroxyethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Aminoethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,3,4-Trimethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon, 1,4-Dimethyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und 4-Methyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxy-propoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol,

3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylen-dioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Persulfatsalz ausgewählt ist aus Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazon-Derivate der Formel (I), sowie die Kuppler-substanzen und die Persulfatsalze jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einer die Verbindung der Formel (I) enthaltenden Farbträgermasse (A1), einer die Kuppler-substanzen und die Persulfatsalze enthaltenden weiteren Farbträgermasse (A2) und einer Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden wässrigen Zubereitung (A3), sowie ggfs. einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes.
11. Mehrkomponenten-Kit bestehend aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen, die Persulfatsalze und gegebenenfalls das Alkalisierungsmittel sowie weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver (Komponente 1), und einer Wasserstoffperoxid und/oder dessen Additionsverbindungen enthaltenden wässrige kosmetische Zubereitung (Komponente 2).
12. Verfahren zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/EP2004/000816

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/074268 A (DAVID HERVE ;OREAL (FR); VIDAL LAURENT (FR)) 26 September 2002 (2002-09-26) cited in the application page 2, line 6 -page 3, line 13 page 17, line 6 - line 23 page 18, line 4 - line 14; claims; examples 1-6	1-12
A	GB 1 554 331 A (HENKEL KGAA) 17 October 1979 (1979-10-17) the whole document	1
A	WO 00/76469 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 21 December 2000 (2000-12-21) the whole document	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 2004

Date of mailing of the international search report

15/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/000816

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 49 381 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 29 January 1959 (1959-01-29) cited in the application the whole document ---	1
A	FR 1 599 968 A (THERACHEMIE ) 20 July 1970 (1970-07-20) the whole document ---	1
P,A	WO 03/042199 A (PASQUIER CECILE ;UMBRICHT GISELA (CH); BRAUN HANS-JUERGEN (CH); BU) 22 May 2003 (2003-05-22) page 2, paragraph 3 -page 4, paragraph 1; claims -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/2004/000816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02074268	A	26-09-2002	FR 2822062 A1 WO 02074268 A2	20-09-2002 26-09-2002
GB 1554331	A	17-10-1979	DE 2624690 A1 AT 347040 B AT 386377 A BE 855270 A1 CH 627644 A5 DK 209377 A ,B, FI 771510 A ,B, IT 1078990 B NL 7705268 A SE 431399 B SE 7705588 A	29-12-1977 11-12-1978 15-04-1978 01-12-1977 29-01-1982 03-12-1977 03-12-1977 08-05-1985 06-12-1977 06-02-1984 03-12-1977
WO 0076469	A	21-12-2000	AU 5740300 A WO 0076469 A1 US 2001039685 A1	02-01-2001 21-12-2000 15-11-2001
DE 1049381	B		NONE	
FR 1599968	A	20-07-1970	AT 282072 B BE 733731 A CH 524369 A DE 1922400 A1 DK 122006 B GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	10-06-1970 28-11-1969 30-06-1972 04-12-1969 03-01-1972 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972
WO 03042199	A	22-05-2003	DE 10155907 A1 BR 0206394 A WO 03042199 A1 US 2004060124 A1	15-05-2003 03-02-2004 22-05-2003 01-04-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/000816

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/074268 A (DAVID HERVE ;OREAL (FR); VIDAL LAURENT (FR)) 26. September 2002 (2002-09-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 13 Seite 17, Zeile 6 - Zeile 23 Seite 18, Zeile 4 - Zeile 14; Ansprüche; Beispiele 1-6	1-12
A	GB 1 554 331 A (HENKEL KGAA) 17. Oktober 1979 (1979-10-17) das ganze Dokument	1
A	WO 00/76469 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) das ganze Dokument	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Donovan-Beermann, T

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 10 49 381 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 29. Januar 1959 (1959-01-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1
A	FR 1 599 968 A (THERACHEMIE ) 20. Juli 1970 (1970-07-20) das ganze Dokument ----	1
P,A	WO 03/042199 A (PASQUIER CECILE ;UMBRICHT GISELA (CH); BRAUN HANS-JUERGEN (CH); BU) 22. Mai 2003 (2003-05-22) Seite 2, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 1; Ansprüche -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02074268	A	26-09-2002	FR	2822062 A1	20-09-2002
			WO	02074268 A2	26-09-2002
GB 1554331	A	17-10-1979	DE	2624690 A1	29-12-1977
			AT	347040 B	11-12-1978
			AT	386377 A	15-04-1978
			BE	855270 A1	01-12-1977
			CH	627644 A5	29-01-1982
			DK	209377 A ,B,	03-12-1977
			FI	771510 A ,B,	03-12-1977
			IT	1078990 B	08-05-1985
			NL	7705268 A	06-12-1977
			SE	431399 B	06-02-1984
			SE	7705588 A	03-12-1977
WO 0076469	A	21-12-2000	AU	5740300 A	02-01-2001
			WO	0076469 A1	21-12-2000
			US	2001039685 A1	15-11-2001
DE 1049381	B		KEINE		
FR 1599968	A	20-07-1970	AT	282072 B	10-06-1970
			BE	733731 A	28-11-1969
			CH	524369 A	30-06-1972
			DE	1922400 A1	04-12-1969
			DK	122006 B	03-01-1972
			GB	1219035 A	13-01-1971
			NL	6906270 A ,B,	02-12-1969
			US	3634013 A	11-01-1972
WO 03042199	A	22-05-2003	DE	10155907 A1	15-05-2003
			BR	0206394 A	03-02-2004
			WO	03042199 A1	22-05-2003
			US	2004060124 A1	01-04-2004